

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-229967
(43)Date of publication of application : 24.08.2001

(51)Int.Cl. H01M 10/40
H01B 1/06
H01M 6/18
H01M 6/22

(21)Application number : 2000-034196 (71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC
(22)Date of filing : 10.02.2000 (72)Inventor : HIBARA AKIO

(54) GEL-TYPE ELECTROLYTE LITHIUM BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gel-type electrolyte that has high ion-conductivity and is stable with respect to lithium electrolyte containing fluorine atom, and to provide a battery without liquid leakages, that is superior in load characteristics, low-temperature characteristics and other battery characteristics.

SOLUTION: This gel-type electrolyte comprises an electrolyte, nonaqueous organic solvent and particulate alumina, and the surface hydroxyl-radical number of this alumina is 0.003 (mmol/1) or lower. As the electrolyte, a lithium salt containing fluorine atoms or tetraalkyl ammonium salt and as the nonaqueous organic solvent, cyclo-carbonate and/or chain ester are desirable. Then the particulate alumina with methanol critical concentration of 20% or lower, specific surface area of 30 (m²/g) or more, and particle size of 50 nm or smaller is desirable. The inorganic-oxide particle are desirably mixed at 5-30 weight % in the gel-type electrolyte. The above-mentioned gel-type electrolyte is to be contained on a lithium battery, in particular in a lithium secondary battery.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-229967
(P2001-229967A)

(43)公開日 平成13年8月24日 (2001.8.24)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマート ⁸ (参考)
H 01 M 10/40		H 01 M 10/40	B 5 G 3 0 1
H 01 B 1/06		H 01 B 1/06	A 5 H 0 2 4
H 01 M 6/18		H 01 M 6/18	E 5 H 0 2 9
6/22		6/22	C

審査請求 未請求 請求項の数16 O.L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願2000-34196(P2000-34196)

(22)出願日 平成12年2月10日 (2000.2.10)

(71)出願人 000005887
三井化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 松原 昭男
千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三
井化学株式会社内

(74)代理人 100075524
弁理士 中嶋 重光 (外1名)
Fターム(参考) 5G301 CA12 CD01 DA32 DD10
5H024 AA02 AA03 AA12 FF21 GG00
HH00 HH01 HH13
5H029 AM12 DJ16 EJ03 EJ05 HJ01
HJ02 HJ05 HJ07

(54)【発明の名称】 ゲル状電解質およびリチウム電池

(57)【要約】

【課題】 高いイオン伝導度を有し、かつフッ素原子を含有するリチウム塩電解質に対しても安定なゲル状の電解質を提供すること。また、液漏れが無く、負荷特性や低温特性などの電池特性に優れた電池を提供すること。

【解決手段】 電解質、非水系有機溶媒および微粒子状アルミナからなるゲル状電解質であって、そのアルミナの表面水酸基数が0.003 (mmol/1) 以下である。電解質としてはフッ素原子を含有するリチウム塩またはテトラアルキルアンモニウム塩が、非水系有機溶媒としては環状炭酸エステルおよび/または鎖状エステルが、微粒子状アルミナとしてはメタノール臨界濃度が20%以下、比表面積が30 (m²/g) 以上、粒子径50 nm以下であることが好ましい。無機酸化物微粒子はゲル状電解質中に5~30重量%配合することが望ましい。また、前記したゲル状電解質を含むリチウム電池、特にリチウム二次電池である。

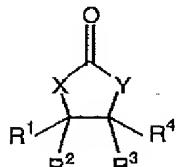
【特許請求の範囲】

【請求項1】電解質、非水系有機溶媒および微粒子状アルミナからなり、そのアルミナの単位表面積当たりの表面水酸基数が0.003 (mmol 1/m²) 以下であることを特徴とするゲル状電解質。

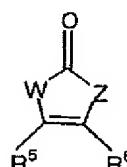
【請求項2】前記の電解質が、リチウム塩またはテトラアルキルアンモニウム塩であることを特徴とする請求項1に記載のゲル状電解質。

【請求項3】前記のリチウム塩またはテトラアルキルアンモニウム塩が、その分子中にフッ素原子を含有していることを特徴とする請求項2に記載のゲル状電解質。

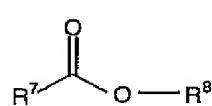
【請求項4】前記のリチウム塩が、LiPF₆、LiB₄、および一般式



(1)



(2)



(3)

(ここで、R¹～R⁶およびR⁸は、水素、フッ素、炭素数が1～6の炭化水素基、またはフルオロアルキル基を表わし、R⁷は、水素、炭素数が1～6の炭化水素基、フルオロアルキル基、アルコキシ基、または炭素数が1～12のジアルキルアミノ基を表わし、X、Y、W、Zは、O、CH₂、またはN-R⁹を表わし、R⁹は、炭素数が1～6の炭化水素基である。)

【請求項7】前記の非プロトン性有機溶媒が、エチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルトリフルオロエチルカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種の鎖状エステルとの混合溶媒であることを特徴とする請求項5に記載のゲル状電解質。

【請求項8】前記の微粒子状アルミナは、メタノール湿润試験によって測定されるそのメタノール臨界濃度が20重量%以上であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のゲル状電解質。

【請求項9】前記の微粒子状アルミナは、その比表面積が30 (m²/g) 以上であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のゲル状電解質。

【請求項10】前記の微粒子状アルミナは、その粒子径が50 nm以下であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載のゲル状電解質。

【請求項11】前記の微粒子状アルミナは、疎水化剤により微粒子状アルミナの表面が疎水化処理されていることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載のゲル状電解質。

【請求項12】前記の疎水化剤が、アルキル化剤またはシリル化剤であることを特徴とする請求項11に記載の

Li⁺ N-(SO₂R¹¹)-(SO₂R¹²)

で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種のリチウム塩であることを特徴とする請求項3に記載のゲル状電解質。(ここで、R¹¹およびR¹²は、炭素数2～6のフルオロアルキル基を表わす)

【請求項5】前記の非水系溶媒が、非プロトン性有機溶媒であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のゲル状電解質。

【請求項6】前記の非プロトン性有機溶媒が、一般式(1)、(2)、および(3)からなる群から選ばれる少なくとも一種の溶媒であることを特徴とする請求項5に記載のゲル状電解質。

【化1】

ゲル状電解質。

【請求項13】前記の微粒子状アルミナは、加熱処理によって微粒子状アルミナの表面が疎水化処理されていることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載のゲル状電解質。

【請求項14】前記の微粒子状アルミナは、火炎中の気相酸化法によって得られていることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載のゲル状電解質。

【請求項15】前記の微粒子状アルミナは、ゲル状電解質全体の5～30重量%を占めることを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載のゲル状電解質。

【請求項16】負極は、リチウム、リチウム合金、リチウマイオンを吸蔵放出できる炭素、およびリチウマイオンを吸蔵放出できる金属酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種の材料からなり、正極は、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、リチウムと遷移金属の複合酸化物、導電性高分子化合物、ジスルフィド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の材料からなり、電解質は、請求項1～15のいずれかに記載のゲル状電解質からなることを特徴とするリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ゲル状の電解質、およびそのゲル状電解質を使用したリチウム電池に関し、より詳細には高いイオン伝導度と保存安定性を有するゲル状の電解質、およびそれを用いたリチウム電池に関する。

【0002】

【従来の技術】非水電解液を用いた電池は、高電圧でかつ高エネルギー密度を有しており、また貯蔵時の信頼性

などが高いので、民生用電子機器の電源として広く用いられている。その一例が非水電解液二次電池であって、中でもリチウムイオン二次電池が普及している。

【0003】その電池に用いられる電解質材料の種類には、電解質を非水溶媒に溶解した非水電解液、非水電解液と高分子マトリクスとからなる高分子ゲル電解質、電解質と高分子化合物とからなる高分子電解質、無機イオン伝導性ガラスなどがある。市販されているリチウムイオン電池で主に使用されている電解質材料は、非水電解液であって、LiPF₆などの含フッ素リチウム塩が、プロピレンカーボネートやエチレンカーボネートなどの高誘電率カーボネート化合物溶媒と炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒との混合溶媒に溶解した溶液が用いられている。

【0004】近年リチウムイオン電池には、その用途拡大の目的から電池の薄型化が求められており、その対応として電池の外装材を従来の金属から金属と樹脂とのラミネートフィルムへと変更する動きが現れつつある。その電池に主に使用される電解質材料としては、高分子ゲル電解質が挙げられ、具体的にはアクリル酸誘導体の重合物、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリアクリロニトリルなどの高分子マトリックス中に前述の非水電解液を含浸させ、高分子マトリックスを非水電解液で膨潤させたものなどが使われている。

【0005】ところで電池一般に関わる課題として、電解液漏れの防止が挙げられる。外装缶に金属を使用した電池でも、万が一に封口部のカシメ不良や電池内に多量のガス発生などがあった場合には電解液が漏れ、機器の故障に通じることが危惧されている。ラミネートフィルムを外装材に使用した電池では、ラミネートフィルムの強度が低いと、電解液漏れの心配が同様にあると思われる。

【0006】そのため、外装材が万一破損しても電解液が漏れ出さない対策として、前述した高分子ゲル電解質の使用が行われている。しかしながら、高分子ゲル電解質では、高分子マトリックスがリチウムイオンの伝導を邪魔するために電解質のイオン伝導度が低下し、また電池の負荷特性や低温での電池特性が低下することが考えられる。そこで、高いイオン伝導度を有し、かつ、仮に電池の封口が破損しても液漏れが生じないゲル状電解質が求められている。

【0007】高分子ゲル電解質に代わるゲル状電解質材料として、Journal of PowerSources, 68, 387～391 (1997) には、超微粒子状シリカを用いた電解液のゲル化が報告されており、親水性シリカを少量

混合すると電解液をゲル化できることから、伝導度に優れたゲル電解質が得られると記載されている。しかし、疎水性シリカではゲル化できないとも述べられている。

【0008】一方、リチウムイオン電池で主に使用されている電解質は、LiPF₆やLiBF₄などのフッ素原子を含有するリチウム塩であって、フッ素原子を含有する電解質は親水性シリカと反応してフッ化水素を生成するために、このゲル状電解質をそのまま市販のリチウムイオン電池に適用することは難しい。

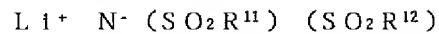
【0009】また、特開平10-294016号公報には、電解液中の不純物を除去する目的で超微粒子状アルミナを添加した電解液が記載されており、その時の問題点として電解液の粘度上昇がおこり、イオン伝導性が低下することを指摘している。同公報では、粘度の低い電解液を得ることが目的であって、ゲル状電解質については何も言及されてない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、高いイオン伝導度を有し、かつフッ素原子を含有するリチウム塩電解質に対しても化学的に安定なゲル状電解質の提供を目的とする。また、本発明は、そのゲル状電解質を使用することによって、電解液漏れが防止され、負荷特性や低温特性などの電池特性にも優れた性能を持つ電池の提供を目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、電解質、非水系有機溶媒および微粒子状アルミナからなるゲル状電解質に関し、その微粒子状アルミナの表面水酸基数が0.003 (mmol/m²) 以下である。使用する電解質は、リチウム塩またはテトラアルキルアンモニウム塩が好ましく、中でもその分子中にフッ素原子を含有している化合物が好ましく、特にLiPF₆、LiBF₄、および一般式



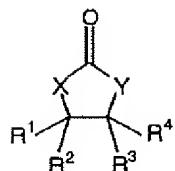
で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種のリチウム塩が望ましい。ここで、R¹¹およびR¹²は、炭素数2～6のフルオロアルキル基を表わしている。

【0012】前記の非水系溶媒は、非プロトン性有機溶媒が好ましく、中でも一般式(1)、(2)、および(3)からなる群から選ばれる少なくとも一種の溶媒が好ましい。

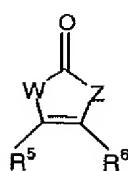
【0013】

【化2】

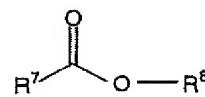
5



(1)



(2)



(3)

【0014】ここで、R¹～R⁶およびR⁸は、水素、フッ素、炭素数が1～6の炭化水素基、またはフルオロアルキル基を表わし、R⁷は、水素、炭素数が1～6の炭化水素基、フルオロアルキル基、アルコキシ基、または炭素数が1～12のジアルキルアミノ基を表わし、X、Y、W、Zは、O、CH₂、またはN—R⁹を表わし、R⁹は、炭素数が1～6の炭化水素基である。

【0015】特に、前記の非プロトン性有機溶媒が、エチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルトリフルオロエチルカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種の鎖状エステルとの混合溶媒であると、高いイオン伝導度と安定したゲル状態の電解質が得られることから望ましい。

【0016】一方、前記の微粒子状アルミナは、メタノール湿润試験によって測定されるそのメタノール臨界濃度が20重量%以上であることが好ましい。このメタノール臨界濃度で表される程度の疎水性を有していると、フッ素原子を含有する電解質との反応性が低下するかまたは抑制され、かつゲル性が強くなるので望ましい。

【0017】そして、前記の微粒子状アルミナは、その比表面積が30(m²/g)以上、あるいはその粒子径が50nm以下であると、電解質は安定したゲル状態になるので好ましい。

【0018】そのような微粒子状アルミナとしては、火炎中の気相酸化法により得られる微粒子状アルミナが好ましく、その表面を疎水化剤または加熱処理法によって処理して前記した疎水性を付与した微粒子にすることが一層望ましい。このような微粒子状アルミナは、ゲル状電解質全体の5～30重量%を占めるように調整すると良好なゲル状電解質になり望ましい。

【0019】また、本発明は、負極が、リチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出できる炭素、およびリチウムイオンを吸蔵放出できる金属酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種の材料からなり、正極が、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、リチウムと遷移金属の複合酸化物、導電性高分子化合物、ジスルフィド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の材料からなり、電解質が、前記したゲル状電解質から構成されたりチウム電池に関する。この電池は、高いイオン伝導度を有し、かつまた電解液漏れの心配がほとんどない。

【0020】

【発明の具体的説明】本発明に係わるゲル状電解質は、

6

電解質および非水系有機溶媒からなる非水電解液に微粒子状アルミナを添加したものであって、また本発明に係わるリチウム電池は、そのようなゲル状電解質を用いた電池であって、次に各構成を詳細に説明する。

【0021】電解質

本発明に使用される電解質は、通常、非水電解液用電解質として使用されている無機または有機電解質のいずれでもよい。エネルギー密度の高いリチウム電池を製造する場合には、電解質として無機電解質、特にリチウム塩の使用が好ましい。リチウム塩の具体例として次に示す化合物を挙げることができ、それらは単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

【0022】(1) LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆、Li₂SiF₆、Li(C₄F₉)₂SO₃、Li(C₈F₁₇)₂SO₃など

(2) 次の一般式で示されるリチウム塩

LiO(SO₂R)¹⁰

LiN(SO₂R)¹¹ (SO₂R)¹²

LiC(SO₂R)¹³ (SO₂R)¹⁴ (SO₂R)¹⁵

LiN(SO₂OR)¹⁶ (SO₂OR)¹⁷

ここで、R¹⁰～R¹⁷は、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基であって、互いに同一であっても異なっていてよい。

【0023】具体的には次の化合物を挙げができる。

LiO(SO₂CF₃)

LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂CF₂CF₃)₂

LiC(SO₂CF₃)₃、LiC(SO₂CF₂CF₃)₃

LiN(SO₂O₂CF₃)₂、LiN(SO₂O₂CF₂CF₃)₂

【0024】これらの中でも特に、LiPF₆、LiBF₄、またLiN(SO₂CF₃)₂やLiN(SO₂CF₂CF₃)₂で示される一般式LiN(SO₂R)¹¹ (SO₂R)¹²で表される化合物が、高いイオン伝導度を示すことから好ましい。

【0025】このようなりチウム塩は、非水系有機溶媒に対して、通常、0.1～5(モル/リットル)、好ましくは0.5～3(モル/リットル)の濃度になるよう添加される。

【0026】また、電解液を電気二重層コンデンサやアルミ電解コンデンサ用に使用する場合には、電解質としてテトラアルキアンモニウム塩、テトラアルキルホスホニウム塩やピリジニウム塩などの有機カチオンを有す

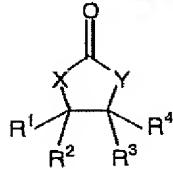
ト、4-ビニル-5-メチルエチレンカーボネート、4-ビニル-4,5-ジメチルエチレンカーボネート、4-ビニル-5,5-ジメチルエチレンカーボネート、4-ビニル-4,5,5-トリメチルエチレンカーボネートなどのアルキル置換ビニルエチレンカーボネート誘導体類

【0037】(17) 4-アリルオキシメチルエチレンカーボネート、4,5-ジアリルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアリルオキシメチルエチレンカーボネート誘導体類

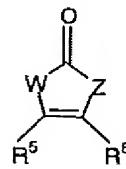
(18) 4-メチル-4-アリルオキシメチルエチレンカーボネート、4-メチル-5-アリルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアルキル置換アリルオキシメチルエチレンカーボネート誘導体類

(19) 4-アクリルオキシメチルエチレンカーボネート、4,5-アクリルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアクリルオキシメチルエチレンカーボネート誘導体類

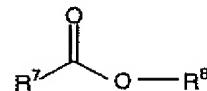
(20) 4-メチル-4-アクリルオキシメチルエチレンカーボネート、4-メチル-5-アクリルオキシメチルエチレンカーボネートなどのアルキル置換アクリルオキシメチルエチレンカーボネート誘導体類



(1)



(2)



(3)

【0041】式中、R¹～R⁶およびR⁸は、水素、フッ素、炭素数が1～6の炭化水素基、またはフルオロアルキル基を表わし、R⁷は、水素、炭素数が1～6の炭化水素基、フルオロアルキル基、またはアルコキシ基、または炭素数が1～12のジアルキルアミノ基を表わす。X、Y、W、Zは、OまたはCH₂、またはN-R⁹を表わす。R⁹は、炭素数が1～6の炭化水素基である。

【0042】前記の一般式(1)、(2)、および(3)において、R¹～R⁶の好ましい例として水素、メチル基、エチル基、ビニル基、プロピル基、イソプロピル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基が挙げられる。R⁸の好ましい例としてメチル基、エチル基、ビニル基、プロピル基、イソプロピル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロプロピル基が挙げられる。また、R⁷の好ましい例として水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、メトキシ基、エトキシ基、プロピロキシ基、イソプロピロキシ基、ジメチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基が挙げられる。

【0043】前記の一般式(1)および(2)で表され

る環状化合物の内、X、Y、W、およびZがいずれも酸素である環状炭酸エステルが最も望ましい。その具体例として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンチレンカーボネート、2,3-ペンチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ジビニルエチレンカーボネート、トリフルオロメチルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネートなどが挙げられる。特に、誘電率が高くかつ分子サイズの小さいエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートを用いると、高いイオン伝導度が得られるので好適である。

【0044】また、ゲル状電解質を使用する電池の負極活性物質として、特にX線解析で測定した(002)面の面間隔(d002)が0.340nm以下の炭素材料を使用した場合には、エチレンカーボネートの使用が好ましく、エチレンカーボネートとそれ以外の環状炭酸エステルとを2種以上混合して使用してもよい。

【0045】一般式(3)で表される鎖状エステルの具体例としては、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカ

一ポネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルトリフルオロエチルカーボネート、プロピオン酸メチル、ビバリン酸メチル、亜酸メチル、酢酸メチルなどが挙げられる。これらの中でも電気化学的安定性が高く、粘度が低く、かつ高いイオン伝導性が得られるジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルトリフルオロエチルカーボネートが好適に使用される。これら鎖状エステルは2種以上混合して使用してもよい。

【0046】一般式(1)または(2)で表される環状エステルが使用されると、その誘電率が高いので電解質の解離が促進され、また一般式(3)で表される鎖状エステルが使用されると、その粘度が低いのでイオン移動度を高めることができる。環状エステルおよび鎖状エステルとを組み合わせて非水溶媒を構成すると、その粘度は低くなり、かつ高いイオン伝導度が得られるので電解質用の非水溶媒として好適であって、その結果、常温または低温での電気伝導性に優れたゲル状電解質が得られ、負荷特性および低温特性に優れた電池が得られる。

【0047】非水系有機溶媒は、前記一般式(1)または(2)で表される環状エステル、または前記一般式(3)で表わされる鎖状エステルの単独で構成することもできるし、あるいは両者を組み合わせて混合溶媒として用いることもできる。後者の混合溶媒にする場合には、その混合割合(重量比)を環状エステル:鎖状エステルで表すと、1:99~99:1、好ましくは5:95~80:20、さらに好ましくは10:90~70:30、特に好ましくは15:85~55:45である。このような混合範囲内にみると、溶媒の粘度上昇を抑制し、電解質の解離度を高めることができるので、高いイオン伝導度が得られ、また電池の負荷特性や低温特性を向上させることができる。

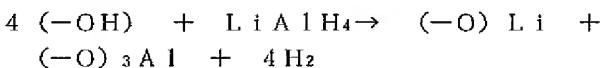
【0048】微粒子状アルミナ

本発明に使用される微粒子状アルミナは、電解液のゲル化を促す目的で添加されるが、同時に電解液との反応を抑制するために、その単位表面積あたりの表面水酸基数が0.003(mmol/m^2)以下、好ましくは0.002(mmol/m^2)以下、さらに好ましくは0.001(mmol/m^2)以下の微粒子状アルミナであることが望ましい。表面水酸基数が前記の範囲にあると、無機電解質との反応が実際に低下しないし抑制されてフッ化水素の発生をほとんど防止することができる。このような表面水酸基数を有する微粒子状アルミナは、通常の微粒子状アルミナに例えれば後述するような表面処理を施すことによって、表面水酸基の少なくとも一部、好ましくは大部分を除去することによって得ることができる。

【0049】一般に使用されている微粒子状のシリカやチタニアは、表面水酸基を多く保持しているいわゆる親水性シリカやチタニアであるので、フッ素原子を含有す

る電解質との反応が起こりやすく、フッ化水素が発生してくる。ところが、前記した微粒子状アルミナを用いると、フッ素原子を含有する電解質との反応が抑制されるので、LiPF₆やLiBF₄などそれ自身が高いイオン伝導度を有する電解質を使用できることになり、その結果ゲル状電解質のイオン伝導度を高めることができる。

【0050】表面水酸基数の定量法としては、一般的に用いられる赤外分光法よりも精度が高いリチウムアルミニウムハイドライド法 (Journal of Colloid and Interface Science, 125, 61~68, (1988) によることが望ましい。この方法は、乾燥させた粉体サンプルをリチウムアルミニウムハイドライド(LiAlH₄)と反応させ、次式によって生成してくる水素を測定することにより表面水酸基数の定量を行う方法である。なお、この式では水酸基を有する化合物を(—OH)で表している。



【0051】微粒子状アルミナは、電解質のゲル化剤として添加されるが、これまでに述べてきた表面水酸基数の小さな微粒子状アルミナを、その水酸基数調整方法として疎水化剤との反応による方法を採用した時には、そのアルミナは実質的に疎水性を示してくるので、同重量の親水性微粒子アルミナを使用した場合に比べて電解質のゲル化効果が高い。従って、少ない量で電解質のゲル化を促すことができ、また使用量が少なくなった分だけイオン伝導の妨害を抑制させることができ、その結果イオン伝導度を高めることができる。このような理由から、表面水酸基数の小さな微粒子状アルミナは、同時に疎水性を示すことがより望ましい。

【0052】微粒子状アルミナの疎水性の程度は、メタノール臨界濃度によって評価できる。すなわち、本発明で用いられる微粒子状アルミナは、メタノール湿润試験によるメタノール臨界濃度が、20重量%以上であることが好ましく、さらに好適には30重量%以上であることが望ましい。メタノール臨界濃度が前記の範囲にあると、実質的に疎水性であって、少ない添加量でゲル化を促すことができる。アルミナの添加量が少ない分だけ、電解質のイオン伝導度を高く保つことができる。

【0053】メタノール湿润試験は、水とメタノールの混合液に対する粉体の濡れ性を測定する試験方法であって、具体的な試験方法は次の通りである。まず、密閉が可能な200ml容量の容器に所定濃度のメタノールと水との混合液100gを入れ、その後に粉体1gを投入して容器を密閉する。これを1分間激しく混合し、20分間静置する。混合液と粉体とが均一な一相を形成した場合または粉体が液相に沈殿した場合には、粉体が混合液に濡れたことを示し、二相以上になった場合には、粉体は混合液に濡れていないことを示す。粉体が混合液に濡れるに必要な最少限の混合液中のメタノール量(重量

%) をメタノール臨界濃度と言う。メタノール臨界濃度が高いほど、疎水性が高いことを意味している。

【0054】さらに本発明に用いる微粒子状アルミナは、超微粒子とでも表現できるほど小さな粒子で構成されており、その粒子径は、50nm以下、好ましくは20nm以下、さらに好ましくは10nm未満であることが望ましい。粒子径が小さいほど、電解質のゲル性を高める効果が高い。

【0055】また、微粒子状アルミナは、一般的な窒素吸着法などを用いて測定されるその比表面積が30(m²/g)以上、より好ましくは80(m²/g)以上であることが好ましい。比表面積が前記の範囲にあると、電解質のゲル化を十分に進めることができる。

【0056】このような物性を有する本発明に用いられる微粒子状アルミナは、微粒子状アルミナを熱処理したり、疎水化剤と反応させる方法で表面処理することによって得ることができる。熱処理による方法は、熱処理によってアルミナ表面に存在する水酸基間で脱水反応を起こすものであるから、高温での熱処理程脱水効果が高いが、この時同時に粒子の凝集や焼結が起こり易く、粒子径が増大するがあるので、電解質をゲル化する効果が低下する。従って、熱処理温度は、150~1000℃、好ましくは250~600℃、より好ましくは300~500℃が望ましい。

【0057】疎水化剤による表面処理は、アルキル化剤、シリル化剤、エステル化剤等とアルミナ表面の水酸基との反応によって進行する。アルキル化剤としては、硫酸アルキル、スルホン酸アルキル、ホウ酸アルキル、リン酸アルキル、炭酸アルキルなどを挙げることができる。シリル化剤としては、クロロトリアルキルシラン、アルキルトリアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシラン、トリアルキルアルコキシシランなどを挙げることができる。エステル化剤としては各種アルコールを使用することができる。その他トリアルコキシアルミニウムやテトラアルコキシチタン等の金属アルコキシドとの反応によってもよい。

【0058】表面処理方法は、前記したいずれの方法によっても構わないが、アルキル化剤またはシリル化剤による処理方法を選択すると、表面に付与されるアルキル基の種類を適宜選ぶことができるので、それによって疎水性の程度を制御することもでき、電解質のゲル状態を適度に調整することができる。

【0059】疎水化剤による表面処理方法としては、気相法および液相法のいずれをも採用することができるが、液相法で行うと粒子の凝集が起こりやすいので、気相法で表面処理された微粒子状アルミナの使用が望ましい。処理方法は、特公昭41-17049号公報、特公昭61-50882号公報等に記載されている流動層方式などを用いることができる。

【0060】疎水化剤は、本発明の効果が十分に得られ

るものであれば特に限定されるものではなく、次に例示する具体的な化合物の中から適宜選択することができる。それらの疎水化剤は、1種類を用いてもよく、また2種以上を組み合わせて使用してもよい。また、異なる疎水化剤で表面処理した疎水性微粒子状アルミナを2種類以上混合して用いてもよい。

【0061】(1) ハロゲン化アルキル、硫酸ジアルキル、スルホン酸アルキル等のアルキル化剤(ここで、アルキル基としては、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ドデシル等、ハロゲンとしては、塩素、臭素等を例示することができる。)

(2) メチルクロロシラン、エチルクロロシラン、プロピルクロロシラン、ビニルクロロシラン、フェニルクロロシラン等のクロロシラン類

(3) ジメチルポリシロキサン、シリコーンオイル等の重合ケイ素化合物類

(4) メチルメトキシシラン、メチルエトキシシラン、エチルメトキシシラン、ビニルメトキシシラン、フェニルメトキシシラン等のアルコキシシラン類

(5) ジエチルアミノトリメチルシラン、カルボニルフルオリド、フッ化水素等のフッ素化剤類

【0062】本発明では、特に、火炎中での気相酸化法により得られる微粒子状アルミナを、疎水化剤によりその表面を疎水化処理した疎水性微粒子状アルミナを用いることが好ましい。

【0063】火炎中での気相酸化法により得られる微粒子状アルミナは、一般にヒュームドアルミナの名前で知られており、日本エロジル社製の商標名エロジルとして一般に入手が可能である。それらの製造方法は、特公昭47-46274号公報、特開昭58-91031号公報などに記載されている。原料としては、揮発性を有しあつ加水分解可能な化合物であればよく、トリクロロアルミニウム等のハロゲン化アルミニウム、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、ジエトキシアルミニウムハイドライド等のアルコキシアルミニウム類、トリエチルアルミニウム等のアルキルアルミニウムを挙げることができる

【0064】ゲル状電解質

本発明に係わるゲル状電解質は、電解質と非水系有機溶媒(以降、その溶液を電解液と呼ぶことがある)に微粒子状アルミナを添加し、全体としてゲル状を呈した電解質が形成される。この際の微粒子状アルミナの添加量は、ゲル化された電解質の性状とイオン伝導度とを勘案して決められるが、微粒子状アルミナ:電解液の比率(重量比)で表すと、5:9.5~30:70、より好ましくは、7:9.3~25:7.5、さらに好ましくは、10:9.0から20:8.0の範囲にあることが望ましい。この範囲内にあると、電解質は十分なチキソ性を示し、

良好なゲル状態が保たれ、かつ高いイオン伝導度を示す。

【0065】このように本発明に係わるゲル状電解質は、電解質と非水系有機溶媒とからなる電解液の持つイオン伝導度に匹敵する高いイオン伝導度等の性能を有しており、電池の電解質として利用すれば液漏れのほとんどない電池を得ることができ、また電気二重層コンデンサやアルミ電解コンデンサ等各種電気化学デバイスの電解質として利用することができる。

【0066】リチウム電池

本発明に係るリチウム電池は、負極、正極、および前記したゲル状電解質とから構成されており、この構造体は特にリチウム二次電池に適している。

【0067】負極を構成する負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、およびリチウムイオンをドープ、脱ドープすることが可能な材料を用いることができる。そのようなりチウムイオンのドープ、脱ドープ可能な材料としては、炭素材料、酸化チタン、遷移金属空素化物、酸化スズ、シリコン等の中から適宜選択することができる。それらの中でも、金属リチウム、リチウム合金、またはリチウムイオンをドープ、脱ドープすることが可能な炭素材料が好ましい。特に、リチウムイオンをドープ、脱ドープすることが可能な炭素材料が好ましく、そのような炭素材料はグラファイトであってもあるいは非晶質炭素であってもよく、活性炭、炭素繊維、カーボンブラック、メソカーボンマイクロビーズ、天然黒鉛などを用いることができる。

【0068】正極を構成する正極活物質としては、 Mn_2 、 TiS_2 、 MnO_2 、 V_2O_5 などの遷移金属酸化物または遷移金属硫化物、 $LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_{1-x}Co_{(1-x)}O_2$ などのリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリアセン、ジメルカプトチアジアゾール／ポリアニリン複合体などの導電性高分子化合物、ジスルフィド化合物等が挙げられる。これらの中でも、特にリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物が好ましい。

【0069】ゲル状電解質は、負極と正極の対向したその間隙、および負極と正極の細孔中に充填されて使用される。負極と正極の間には、負極と正極の電気的な接触を防ぐためにセパレーターを介在させてもよく、微多孔性ポリオレフィンフィルムや、ポリオレフィンやセラミック繊維製の不織布などがセパレーターとして通常使用されている。

【0070】このようなゲル状電解質を使用したリチウ

ム電池は、フィルム状、円筒型、コイン型、角型、その他任意の形状に形成することができる。しかし、電池の基本構造は前述したように形状によらず同じであり、目的に応じて設計変更を施すことができる。そのような電池は、電解液の液漏れの心配はほとんどない。

【0071】例えば、フィルム状リチウム二次電池の製造方法を説明すると、銅箔や銅メッシュなどの負極集電体に負極活物質を塗布して負極とし、またアルミ箔やアルミメッシュなどの正極集電体に正極活物質を塗布して正極とし、次いでゲル状電解質を保持させたポリオレフィン製不織布を介して負極と正極とを積層し、一方アルミ箔にポリオレフィンやポリエスチル等のフィルムをラミネートした多層フィルムをあらかじめ用意し、この多層フィルム製外装袋に前記した積層体を収納することによって行われる。また、負極および正極上にドクターブレード等でゲル状電解質を塗布した後、セパレーターを介して積層し、その後多層フィルム製外装袋に前記した積層体を収納することによって製造することもできる。

【0072】電極中へのゲル状電解質の充填は、ゲル状電解質がチキソ性から流動性を示す以上の圧力で電池を加圧することによってなされる。この時、電極中のガスを除きやすくするために、多層フィルム製の袋の内を減圧してもよい。多層フィルム製の袋の封止は、袋の端部をヒートシールすることによって行なうことができる。

【0073】別の電池の製造方法として、正極と負極の間にあらかじめ微粒子状アルミニナを介在させて電池を組み立てた後、電解液を電池中に注入することによって、結果的に電解液と疎水性微粒子状アルミニナとからなるゲル状電解質を形成させる方法を採用してもよい。

【0074】

【実施例】次に実施例を通して本発明をさらに具体的に説明するが、その要旨を越えない限り、実施例によって本発明が限定されるものではない。

【0075】1. ゲル状電解質の調製およびゲル性状の評価

ゲル状電解質は、まずエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの混合溶媒（体積比1:2）に電解質の $LiPF_6$ を1(mol/l)の濃度になるように溶解して電解液（以降、電解液（A）と呼ぶ）を調製し、次に各種の無機酸化物微粒子を表1に示した割合で混合し、調製した。

【0076】

【表1】

電解質の No.	酸化物微粒子の種類	混合割合 (重量比)	
		機酸化物微粒子	: 電解液 (A) ⁽⁵⁾
1	ヒュームドアルミナ ⁽¹⁾	4 : 9 6	
2	ヒュームドアルミナ ⁽¹⁾	5 : 9 5	
3	ヒュームドアルミナ ⁽¹⁾	6 : 9 4	
4	疎水性ヒュームドアルミナ ⁽²⁾	6 : 9 4	
5	ヒュームドアルミナ ⁽¹⁾	7 : 9 3	
6	ヒュームドアルミナ ⁽¹⁾	8 : 9 2	
7	ヒュームドアルミナ ⁽¹⁾	10 : 9 0	
8	ヒュームドシリカ # 200 ⁽³⁾	10 : 9 0	
9	ヒュームドチタニア P 25 ⁽⁴⁾	10 : 9 0	

20

【0077】(註)

(1) 日本エアロジル社製品(ヒュームドアルミナ;商品名AEROSIL C)を500℃で加熱処理した。

(2) 日本エアロジル社製品(ヒュームドアルミナ;商品名AEROSIL C)をオクタデシルジメチルクロロシランで処理した後、200℃で加熱処理した。

(3) 日本エアロジル社製品(親水性ヒュームドシリカ;商品名 AEROSIL 200)

(4) 日本エアロジル社製品(親水性ヒュームドチタニア

ア;商品名AEROSIL P 25)

(5) エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートの体積比1:2の混合溶媒にLiPF₆を1(mol/1)の濃度で溶解した電解液

【0078】前記酸化物微粒子の性状は、表2に記載した通りである。なお、種類の欄に記載した括弧内の番号は、前記註釈欄に記載した番号に対応する。

【表2】

酸化物微粒子の種類	メタノール 臨界濃度 (w t %)	表面水酸基数 (mmol/m ²)	比表面積 (m ² /g)	粒子径 (nm)
(1) ヒュームドアルミナ	0	0. 002以下	100	13
(2) ヒュームドアルミナ	30以上	0. 002以下	70	13
(3) ヒュームドシリカ	0	0. 005以上	200	12
(4) ヒュームドチタニア	0	0. 004以上	50	21

40

【0079】前記の電解質について、次に記す方法でチキソ性の評価を行ない、その結果を表3に示した。直径40mmで高さ70mmの容器にゲル状電解質を30mmの深さになるように入れ、このゲル状電解質上に直径3.3mmの棒を押し当て、棒に徐々に荷重を加えた。この時に棒が25mm以上沈む荷重を流動荷重と命名

し、その値でチキソ性を評価した。この流動荷重が大きいほどチキソ性が高く、液の流動性が少ないことを示している。

【0080】

【表3】

	電解質の No.	ヒュームドアルミナの 添加量 (wt %)	流動荷重 (g)
実施例 1	No. 2	5	40
実施例 2	No. 3	6	60
実施例 3	No. 4	6	160
実施例 4	No. 5	7	100
実施例 5	No. 6	8	200
実施例 6	No. 5	10	500
比較例 1	電解液	0	3以下 ⁽⁶⁾
比較例 2	No. 1	4	10

(註) 棒のみの荷重 (3 g) で流動した。

【0081】表3に示した結果から、実施例1～6のゲル状電解質はチキソ性を示し、電解質はほとんど流動性がなくなっている。一方、ヒュームドアルミナを添加しない系(比較例1)およびヒュームドアルミナの添加量が少ない系(比較例2)では、流動荷重が小さく、ほとんどゲル化していないことがわかる。また、実施例2と3の比較から、疎水化した微粒子状アルミナを使用した

方がチキソ性に優れていることがわかる。

【0082】2. ゲル状電解質の熱安定性の評価

20 前記の実施例および比較例で得られた電解質について、熱安定性の評価を行った。評価方法は、ゲル状電解質を80℃の恒温槽に24時間保存して、ガス発生の有無から判断した。

【0083】

【表4】

	電解質の No.	無機酸化物微粒子の種類	ガス発生の有無
実施例 8	No. 3	ヒュームドアルミナ	なし
実施例 9	No. 4	疎水性ヒュームドアルミナ	なし
比較例 3	No. 8	親水性ヒュームドシリカ	有り
比較例 4	No. 9	親水性ヒュームドチタニア	有り

【0084】表4の結果から、疎水性微粒子状アルミナを用いるとガス発生はなく、LiPF₆との反応が抑制されていることがわかる。一方、親水性ヒュームドシリカおよび親水性ヒュームドチタニアを使用すると、明らかにガス発生が認められた。

【0085】3. ゲル状電解質を使用したリチウムイオン電池の特性

前記の実施例および比較例で得た電解質を用いてリチウムイオン電池を作製し、電池の初期負荷特性および高温保存特性の評価を行なった。

【0086】<負極の作製>天然黒鉛(中越黒鉛社製LF-18A)87重量部と結着剤のポリフッ化ビニリデン(PVDF)13重量部を混合し、溶剤のN-メチルピロリジノンに分散させ、天然黒鉛合剤スラリーを調製

した。次に、この負極合剤スラリーを厚さ18μmの帶状銅箔製の負極集電体に塗布し乾燥させた後、圧縮成型してから直径14mmの円盤状に打ち抜きコイン型の天然黒鉛電極を得た。この天然黒鉛電極合剤の厚さは110μm、重量は20mg/Φ14mmであった。

【0087】<LiCoO₂電極の作製>LiCoO₂(本荘FMCエナジーシステムズ(株)製 HLC-21)90重量部と、導電剤の黒鉛6重量部およびアセチレンブラック1重量部と、結着剤のポリフッ化ビニリデン3重量部とを混合し、溶剤のN-メチルピロリジノンに分散させ、LiCoO₂合剤スラリーを調製した。このLiCoO₂合剤スラリーを厚さ20μmのアルミ箔に塗布してから乾燥させ、その後圧縮成型した。これを50 直径13mmの円盤状に打ち抜いてLiCoO₂コイン

型電極を作製した。このLiCoO₂合剤の厚さは90μm、重量は35mg/Φ13mmであった。

【0088】<コイン型電池の作製>直径14mmの天然黒鉛電極、直径13mmのLiCoO₂電極、および厚さ25μmで両面にゲル状電解質を50mgずつ塗り付けた直径16mmの微多孔性ポリプロピレンフィルムからできたセパレータを準備した。なお、比較例5では、同形状の微多孔性ポリプロピレンフィルムに電解液を含浸させた。次に、ステンレス製2032サイズの電池缶内に天然黒鉛電極、セパレーター、およびLiCoO₂電極をこの順序で積層した。その後、電池缶内にアルミニウム製の板（厚さ1.2mm、直径16mm）を収納し、押し付け、余分なゲル状電解質を電極上からはみださせて除いた。最後に、バネを収納し、ポリプロピレン製のガスケットを介して電池缶蓋をかしめた。その結果、直径20mm、高さ3.2mmのコイン型電池が得られ、かつ電池内の気密性は保たれていた。

【0089】<電池の負荷特性の測定>前記したコイン型電池を使用し、0.5mA定電流および4.2V定電圧の条件で、この電池に4.2V定電圧の時の電流値が0.05mAになるまで充電し、その後、1mA定電流および3.0V定電圧の条件で、この電池から3.0V

定電圧の時の電流値が0.05mAになるまで放電した。次いで、この電池を3.9Vに充電して60°Cで1日間保存した後、1mAの定電流および定電圧の条件で、終了条件を定電圧時の電流値0.05mAとして、4.2V～3.0Vの充放電を一回行ない放電容量を測定した（低負荷放電容量とする）。

【0090】次に、同様の条件で4.2Vに充電した後、10mA定電流、電池電圧が3.0Vになった時点で放電を終了する条件で、放電を行い、放電容量を測定した（高負荷放電容量とする）。この時の低負荷放電容量に対する高負荷放電容量の比率をもとめて初期負荷特性指標と定め、その結果を表5に示した。

【0091】次に、電池の状態での高温安定性を調べるために、高温保存特性を調べた。この電池を1mA定電流および4.20V定電圧の条件で、4.2V定電圧の時の電流値が0.05mAになるまで充電した。その後、この電池を、60°Cの恒温槽で7日間高温保存を行なった。その後に、初期負荷特性指標の測定と同じ条件で負荷特性を測定して保存後負荷特性指標と定め、その結果を表5に示した。

【0092】

【表5】

	電解質の No.	初期負荷特性指標	保存後負荷特性指標
実施例10	No. 7	71	69
比較例 5	電解液	59	49
比較例 6	No. 8	~0 ⁽⁹⁾	~0
比較例 7	No. 9	~0 ⁽⁹⁾	~0

（註） (9) 充放電できなかったことを示す。

【0093】表5の結果から、微粒子状アルミナを含むゲル状電解質を用いた電池は、電解液を用いた電池と同等かまたはそれ以上の電池特性を有していた。これに対して、表面水酸基が存在するヒュームドシリカおよびヒュームドチタニアを使用したゲル状電解質を用いた電池は、ほとんど充放電を行なうことができなかった。

【0094】

【発明の効果】本発明に係わるゲル状電解質は、少量の微粒子状アルミナを添加するだけで電解液が安定したゲ

ル状態になっており、また、LiPF₆のようなフッ素原子を含有するリチウム塩を電解質に使用した場合であっても両者間に反応がほとんど起こらず、高いイオン伝導度を保持しつつ安定な電解質を形成している。

【0095】この高いイオン伝導度を持ち、かつ安定なゲル状電解質を用いた電池は、電解質と非水系有機溶媒とから構成された電解液を用いた従来の電池とほぼ同程度の負荷特性および高温保存特性を示しており、その上液漏れの心配がほとんどない電池であった。